

22335A/12	A93 L02 (A12)	KURS 06.06.74
KURARAY KK		*J5 0155-524
06.06.74-JA-064222 (15.12.75) C08I		
Pitch compsn. with improved toughness, for paving - contains elastomeric styrene-isoprene copolymer		

Elastomeric styrene-isoprene copolymer (isoprene 40-95 wt. %) and styrene-isoprene copolymer (isoprene 5-85 wt. %) are mixed in a 1-20:1 ratio; the mixt. is added to pitch to 0.5 wt. %. The prod. has high workability and highly improved toughness and tenacity and is useful for paving.

In an example, 100 pts. straight asphalt (80-100) was heated at 140°C and to this was added 3 pts. of a mixt. contg. styrene-isoprene copolymer rubber latex (styrene 30 and isoprene 70%) 9 pts. and styrene-isoprene copolymer latex (styrene 90 and isoprene 10%) 1 pt. The mixt. was then heated at 160°C for 1 hr. and was applied. Softening point, toughness and tenacity of the product were 51°C, 68kg. cm. and 35kg. cm., resp. whereas those of straight asphalt were 45.5°C, 30kg/cm. and 0 kg. cm., resp.

A(3-C3, 4-B7, 4-C4A, 7-A1, 12-R1) L(2-D10).

340

J501 55524

JA 0155524
DEC 1975142
100

JQ-12-1975

① 日本国特許庁

公開特許公報

(2,000円)

特 許 願 (1)

昭和 49 年 6 月 6 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

イソプレン共重合体で変性された歴青組成物

2. 発明者

岡山県倉敷市酒津 1 6 6 0

白 野 健 二 (ほか1名)

3. 特許出願人

(108) 倉敷市酒津1621番地
株式会社 クラレ
代表取締役 仙石 要

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社 クラレ 内
電話 東京 03 (271) 1321 (代表)
(6747) 弁護士 本 多 堅

49-064220

明 細 書

1. 発明の名称

イソプレン共重合体で変性された歴青組成物

2. 特許請求の範囲

乳化重合により得られたイソプレン含量 40 ~ 95 重量%のステレン-イソプレン共重合ゴムとイソプレン含量が 5 ~ 85 重量%のイソプレン系共重合体とを 20 : 1 ~ 1 : 1 の重量比で歴青に対し 0.5 重量%以上含有することを特徴とするイソプレン共重合体で変性された歴青組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はイソプレン共重合体で変性された歴青組成物に関する。

アスファルト・タールなどの歴青を道路舗装材、ルーフィング材、各種の被覆材、接合材などに使用することは古くから行われており、この場合、歴青またはこれと骨材、充填材などとの混合物の感温性を低下させると共に接着性、低温特性、耐摩耗性などの1つ以上の性質を改良するためにゴムを含有させることも一般に実施されている。た

(1)

① 特開昭 50-155524

④ 公開日 昭 50. (1975) 12. 15

② 特願昭 49-64222

② 出願日 昭 49. (1974) 6. 6

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6946 46

⑤ 日本分類

22 D42

⑤ Int. Cl?

C08L 95/00//
(C08L 95/00
C08L 9/06)

たとえば、舗装用アスファルトにゴムを混入すると、アスファルトの有する感温性は低下し、骨材との付着性、摩耗に対する抵抗性が増大し、さらにたわみ性が付与されるなどアスファルト舗装の性質が著しく改善されるのみならず高温時の形態安定性も向上する。従来このような改質歴青組成物の製造のためには主として、天然ゴム（以下、これをNRと記す）またはステレン-ブタジエン共重合ゴム（以下、これをSBRと記す）が使用されている。これらは近年ラタックス状で用いられることが多くなつてきているが、NRラタックスをアスファルトへ添加混合すると一時的に系全体がゲル化したように高粘度となり、混練にあたつてかなりの困難を伴う。また通常NRラタックスには安定化のためにアンモニアが添加されているので、このアンモニアが歴青組成物製造時に気化し大気を汚染する。アンモニア無添加のNRラタックスも歴青への混合溶解時に腐敗臭が生じ、大気を汚染する。しかも、NR含有アスファルト組成物を舗装に使用する場合には、ゲル除去のための加熱

(2)

①

混合による性能の低下を補うために硫黄による加硫が必要であり、これも亜硫酸ガスの発生を伴い作業環境を悪化せしめる。また安定して同質のNRラテックスが得られにくいという欠点もありNR含有歴青組成物に代替しうるものが望まれている。

SBRラテックスの場合には、NRの場合のような臭気の問題はない。しかも安定して同質のSBRラテックスが製造されるという長所もある。しかしながら、SBRラテックスは歴青へ添加混合する場合に凝固しやすく組成物中に粒状物を生じやすい。そのためSBR含有歴青組成物を得るためには厳密な温度管理が必要である。SBRが均一に溶解したアスファルト組成物であつても長時間、高温下で保持されると組成物全体がゲル化しポンプによる輸送が困難となる。このため、SBRはプレミックスのゴム変性歴青組成物には適さない。こういう欠点があるので、SBRラテックスは、アスファルト合材を製造するプラントにおいて添加するプラントミックス法によつて歴青への添加が行

(8)

一にアスファルトへのゴム成分の溶解性が増し、混合溶解が容易になること、第二に溶解過程およびその後の加熱の間にゴムが架橋して起こるトラブルすなわち小さな凝固物の生成およびそれに伴うゴム含有アスファルトの性能低下が防止できること、第三にアスファルトへのゴム成分の溶解後施工までの高温での貯蔵時に生じる全体のゲル化がなくなること、第四にゴムアスファルトとしてのタフネスおよびテナシテイの向上、第五に施工時のゴムアスファルトの粘度が低下し作業性が向上すること、さらに施工後のゴムアスファルトの劣化に基づく硬化現象が緩和されることなどがある。またNRラテックスを用いる場合に比べると本発明の効果は、第一に歴青へのゴム成分の溶解性が顕著にすぐれること、第二に溶解過程および施工までの高温での保存期間中におけるゴム分子の主鎖の切断はるかに少ないこと、第三に硫黄による加硫を通常必要としないこと、第四に施工時のゴムアスファルトの粘度が低下し作業性が向上すること、第五にゴムアスファルトのタフネス

(5)

特開 昭50-155524 (2)
なわれている。この方法は、ゴム添加の効果が多分に現れにくいので多量のゴムを添加する必要があり、コスト高になるのみならず、プラントミックスによるゴム含有アスファルト組成物を用いた合材は舗設時にゴムタイヤに付着しやすく糸引きを示し作業性が悪い。上に述べたように、従来のゴム含有歴青組成物には多くの欠点が残されており、この改良が望まれていた。

本発明者らは、従来のゴム含有歴青組成物における前述のごとき諸問題を解決するために種々研究を重ねた結果、乳化重合より得られたイソプレン含量40～95重量%のステレンーイソプレン共重合ゴムとイソプレン含量が5～85重量%のイソプレン系共重合体とを $\frac{20}{80} \sim \frac{1}{99}$ の重量比で、歴青に対し0.5重量%以上含有せしめると以下に詳述する種々の予期せぬ効果が発現することを見出し本発明に至つた。

本発明の主な効果は、ゴム含有アスファルト組成物で代表して述べると、ゴム成分としてブタジエン系ゴムラテックスを用いる場合に比べて、第

(4)

およびテナシテイが向上すること、第六に施工後のゴムアスファルトの劣化に基づく軟化現象およびべたつき現象が防止できることなどがある。

上述のごとき諸効果の一部は、乳化重合より得られたイソプレン含量40～95重量%のステレンーイソプレン共重合ゴム（以下SIRと記す）のみを、歴青に添加することによつても現われるが、イソプレン含量が5～85重量%のイソプレン系共重合体を併用すると、さらに次のような効果が現われた。すなわち、イソプレン含量が少ないイソプレン系共重合体は一般にガラス転移温度が高く、この共重合体を併用することによつて歴青組成物の強度がより大きくなること、組成の異なる二種あるいは二種以上のイソプレン共重合ゴムとイソプレン系共重合体を使用することによつて、少ない添加量で、目的にそつた性能を備えた歴青組成物を容易に製造できることなどである。

本発明に使用するSIRラテックスは40～95重量%のイソプレンを含有したものであればよい。

しかし、ラテックス粒子内が過度に架橋したもの

は溶解時間が長くなるので、トルエン不溶部の含量は0~15重量%であることが好ましく、得られる歴青組成物の性能面からは、トルエン可溶部のトルエン中30℃で測定した極限粘度が1.2 (dl/g)以上であるスチレン-イソブレン共重合ゴムであることが好ましい。

共重合ゴムの構成要素としてスチレンを含有させることの利点は、ゴムの耐候性を良くすること、ガラス転移温度をゴム含有歴青組成物の使用目的に合せて調節しうること、アスファルトなどへのゴム成分の溶解性をよくすること、重合中のゴムの過度のゲル化を防止できることなどにある。なお本発明に用いる共重合ゴムにおいては所望によりスチレンモノマーの一部の代りに、他の共重合可能なモノマーの少量を使用してもよい。これらの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などがあり、これらの酸モノマーを全ゴムに対して5重量%あるいはそれ以下(好ましくは2重量%以下)の少量用いることにより、歴青に対する共重合ゴムの溶解性を大幅に

(7)

の共重合体、(メタ)アクリロニトリル系モノマーとイソブレンとの共重合体などがあげられるが、具体的には、スチレン-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-イソブレン共重合体、アクリ

ロニトリル-イソブレン共重合体などが好適である。これらの共重合体にも、スチレン-イソブレン共重合体と同様に、親水性基を有するモノマー、たとえば酸モノマー、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート系モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが少量共重合されていてもよい。上述の共重合体は一種あるいは二種以上混合して使用してもよい。

歴青に対する、スチレン-イソブレン共重合ゴムとイソブレン系共重合体の全体の添加量は、用いる歴青の組成、得られる組成物の用途などに応じて、広い範囲にわたって適宜に選択することができる。一般には、歴青に対して0.5重量%以上添加することにより実質的に添加の効果が発現するが、歴青組成物の性能とコストを考慮すると1~50重量%添加するのが好ましい。作業性の上

(9)

損なうことなく、共重合ゴムラテックスの安定性を増加せしめる。しかも、この場合、所望により酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などによる架橋が可能となる長所も生ずる。共重合ゴムラテックスの安定性を増すという意味でヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの親水性基を有するモノマーを同様に少量用いることもできる。その他にアクリレート類、メタクリレート類、アクリロニトリルメタクリロニトリルなどのモノマーを全ゴムに対して5重量%を超えない範囲で使用することは差し支えない。

本発明においてSIRと併用されるイソブレン系共重合体とは、イソブレン含量が5~85重量%のイソブレンと共重合可能なモノマーとイソブレンとの共重合体のもので、たとえばスチレンで代表されるスチレン系モノマーとイソブレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸メチルで代表される(メタ)アクリレート系モノマーとイソブレンと

(8)

からこれらはラテックスとして添加するのが好ましい。

スチレン-イソブレン共重合ゴムとイソブレン系共重合体との組成は $\frac{20}{1} \sim \frac{1}{5}$ の範囲が好ましい。イソブレン系共重合体の量がこれより少なくなると、組成物の強度を高める効果が少なくなるし、これ以上に多くなると歴青組成物の性能が低下するので望ましくない。より好ましいのは4:1~2:1の範囲である。

本発明の歴青組成物は歴青、スチレン-イソブレン共重合ゴム、およびイソブレン系共重合体以外に用途に応じて砂利、砂、砕石などの骨材、石粉末、石灰、クレー、セメントなどのフィラー、顔料、染料、天然または合成樹脂など適宜の添加物を含有するものであることができる。

本発明のゴム含有歴青組成物は、ゴム含有道路舗装用アスファルト組成物を例にとつて説明すれば、たとえば次のような方法によつて製造することができる。その一例として、あらかじめアスファルトを加熱しておき、これに所定量の前記のラ

(10)

タックスを添加し加熱混合してゴム含有アスファルト組成物となし、これを骨材やフィラーに混合して道路舗装用アスファルト組成物とする方法がある。ゴム含有アスファルト組成物の製造温度は、アスファルトが混練できる粘度を示すに足る程度であることが必要であり、混練の容易さおよび水分の蒸発し易さなどの点から、適当に高い方が好ましく、具体的には100～180℃の範囲の温度が好適である。180℃を越えるとアスファルトの劣化が顕著となり、得られるゴム含有アスファルト組成物の性能が十分でなくなる。

別法として、アスファルトを加熱しこれに骨材、フィラーを添加混合しておき、その後、ゴムラテックスを添加混合して、舗装用アスファルト組成物を製造する方法もある。

歴育として、アスファルトのかわりに、またはアスファルトと共にタールおよび/またはピッチのごとき他の歴育を用いた舗装用組成物を製造する場合、任意の歴育を用いて、ルーフィング材、被覆材、接合材などの用途に適するゴム含有歴育

(11)

組成物が得られた。ストレートアスファルトの針入度(25℃)は85で軟化点は45.5℃で、ペンソン法で測定したタフネスおよびテナシテイがそれぞれ30 kg/cmと0 kg/cmであつたが、イソブレン共重合体で変性することによつて得られたアスファルト組成物は針入度(25℃)が69、軟化点が51℃、タフネスおよびテナシテイが68 kg/cmと85 kg/cmで、性能が大きく向上していた。

実施例2～4

実施例1で用いたものと同様のストレートアスファルト100部に、スチレン-イソブレン共重合ゴムラテックス(スチレン15%、イソブレン85%)とスチレン-イソブレン共重合体ラテックス(スチレン85%、イソブレン15%)とを混合比をかえて全体で8部となるように添加して150℃で加熱混合して水分を除去し、ついで165℃で45分間攪拌したところ、均一なアスファルト組成物が得られた。製造中に悪臭や小さな凝固物が生ずることも、ゲル化を起こすこともなかつた。骨材、充填材にアスファルト組成物を添加し

(13)

組成物を製造する場合にも、前述のゴム含有道路舗装用アスファルト組成物を製造する場合に準じた方法を採用することができる。

以下に実施例をあげて、本発明をさらに具体的に説明する。なお組成物の強度的な性能は、ペンソンの方法によつて測定されるタフネスおよびテナシテイを用いて比較した。実施例中の部および%はいずれも重量基準の量を意味する。

実施例1

ストレートアスファルト(80-100)100部を140℃に加熱しておき、攪拌しながら、スチレン-イソブレン共重合ゴムラテックス(スチレン80%、イソブレン20%、トルエン可溶部の極限粘度がトルエン中80℃で1.5(dL/g))とイソブレン含量10%でスチレン含量90%のスチレン-イソブレン共重合体ラテックスを9:1に混合したもの8部を添加し、加熱混合した。水分が除去された後、160℃に昇温して1時間混練を行なつた。混練中に悪臭を発生することも微細な凝固物を生じることもなく均一なアスファルト組

(12)

成材となしたが糸引きがなく作業性も良好であつた。

表2に性能を測定した結果を示す。

表 2

実施例	組 成 (部)			アスファルト組成物物性			
	ストレートアスファルト	SIRラテックス	スチレン-イソブレン共重合体ラテックス	針入度(25℃)	軟化点(℃)	タフネス(kg/cm)	テナシテイ(kg/cm)
2	100	27	0.8	70	51	69	87
8*	100	20	1.0	69	51	71	80
4**	100	15	1.5	68	52	72	24

ラテックスの添加量は固形分基準である。

* S I R 中のジエン成分には5重量%のタジエンが含まれている。

** スチレン-イソブレン共重合体中のジエン成分は20重量%のタジエンが含まれている。

実施例5

ストレートアスファルト(針入度80-100)100部に対して、40部のSIRゴムラテックス(実施例2で用いたラテックス)とスチレン-イソブレン共重合体ラテックス(実施例2で使したもの)とを150℃で添加混練した。水を蒸発せしめた後165℃で1時間混練したところ均質なアスファルト組成物が得られた。一部をトルエンに

(14)

表 8

溶解したところ、実質上ゲルは存在しなかつた。

これを細分して160℃のストレートアスファルトに添加し、イソブレン共重合体の合計量が8%になるように調節した。その後、160℃で1週間加熱したがゲル化はおこらなかつた。製造中および貯蔵中に悪臭も生じなかつた。しかも製造直後と1週間後の性能にはほとんど差異が認められなかつた。すなわち1週間加熱後の性能のうちタフネス、テナシテイを示せばそれぞれ70 kg/cm²と29 kg/cm²である。

実施例 6

実施例1で用いたSIRラテックスと各種のイソブレン共重合体とを1:1の割合で混合したラテックスをストレートアスファルト(針入度80-100)100部に2部添加して実施例1と同様にしてアスファルト組成物を得た。得られた組成物の性能を表8に示す。

表8には、参考のために天然ゴムラテックスとスチレン-ブタジエン共重合ゴムラテックスとを用いたアスファルト組成物の性能を記した。

(15)

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

タラシヤカズフキ
岡山県倉敷市瀬津青江2047-1

サロ 田 カズ 之
迫 田 和 之

実施例	イソブレン共重合体組成(%)*1					ゴムアスファルトの性能			
	IP	MMA	AN	St	AA	針入度	軟化点	タフネス	テナシテイ
6	80	—	—	68	2	74	49	57	28
7	80	70	—	—	—	75	49	58	24
8	30	—	70	—	—	75	49	58	28
9	20	80	—	—	—	74	49.5	59	22
10	20	78	—	—	2	74	49.5	59	22
参考例1	天然ゴムラテックス 2部添加					76	48	51	16
参考例2	SBR(ロードスター)*2 2部添加					78	47	51	18

SIRは IP/St=70/80

*1 IP:イソブレン, MMA:メタクリル酸メチル, AN:アクリロニトリル, St:スチレン, AA:アクリル酸

*2 道路用SBRラテックス 日本ゼオン製

特許出願人 株式会社 タラシ

代理人 弁理士 本 多 堅

(16)